Über die aus Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin bzw. Chinolin gebildeten quartären Ammoniumchloride.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Kurt Budy

aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 1911.

Berlin 1911.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Erlangen.

Referent: Hr. Professor Dr. Paal.
Dekan: Hr. Professor Dr. Noether.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Str. 26.

Meinem Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543501_0107

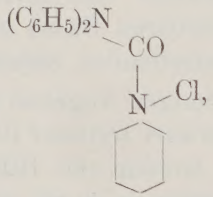
Die Darstellung von Säureanhydriden aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden unter Mitwirkung tertiärer Basen ist schon von verschiedenen Seiten behandelt worden. Zunächst hat Minunni[1]) Benzoesäureanhydrid dargestellt, indem er Benzoylchlorid mit Pyridin zusammengab und das primär angenommene Additionsprodukt der beiden Stoffe durch Zusatz von Wasser in das Anhydrid überführte. Diese Darstellung änderte A. Deninger[2]) in der Weise ab, daß er die Umwandlung des hypothetischen Additionsproduktes von Benzoesäurechlorid und Pyridin mit Soda statt durch Wasser bewirkte. Schließlich erhielten die Farbenfabriken von Friedrich Bayer & Co., Elberfeld[3]), ein Patent auf Herstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren durch Einwirkung von tertiären Basen und Wasser auf die Halogenide der betreffenden Säuren.

Nach den bisherigen Angaben sind also die Säurechloride bei Gegenwart tertiärer Basen in Säureanhydride übergeführt worden mit Hilfe von Wasser oder Soda. Eine Überführung durch ätzende Alkalien ist bisher nicht versucht worden, wahrscheinlich in der Annahme, daß dadurch eine vollständige Verseifung

---

[1]) Gazz. chim. **22** (2), 215 (1892).
[2]) Journ. für prakt. Chem. (2) **50**, 479 (1894).
[3]) Chem. Zentralbl. **1908**, II, 996.

herbeigeführt werde. Im Auftrage des Herrn Dr. J. Herzog, Assistent am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, mit diesem Gegenstand beschäftigt, konnte ich zunächst feststellen, daß gerade Ätzalkalien unter bestimmten Versuchsbedingungen die besten Resultate liefern. Übergießt man gewisse Säurechloride unter starker Abkühlung mit Pyridin und setzt dann bei gemäßigter Kühlung, bei etwa 0°, in molekularen Mengen Lauge hinzu (so also, daß auf ein Cl ein KOH oder ein NaOH kommt), so scheidet sich nach kurzem Umschütteln in fast theoretischer Ausbeute das betreffende Säureanhydrid aus. Diese günstigen Resultate wurden zunächst bei Behandlung des Benzoesäurechlorids und des Trimethylgallussäurechlorids festgestellt. Am wichtigsten erschien die geringfügige Abänderung, die Wahl des Ätzalkalis, in einem Falle, in dem die bisherigen Methoden überhaupt versagten, nämlich bei Darstellung des Diphenylcarbaminsäureanhydrids. Zur Darstellung wurde ausnahmsweise nicht das Diphenylharnstoffchlorid mit Pyridin übergossen, sondern das fertige Additionsprodukt der beiden Komponenten verwendet, das J. Herzog[1]) früher isoliert und beschrieben hat:



Eine bestimmte Menge dieses Diphenylcarbaminpyridiniumchlorids wurde in die gut abgekühlte, molekulare Lösung von Ätzalkali gegossen. Nach kurzem Umschütteln schied sich ein Krystallbrei aus,

[1]) Berichte **40**, 1831 (1907).

der sofort abgesaugt wurde und sich beim Umkrystallisieren als ein Gemisch von zwei Substanzen erwies. Nach dem im experimentellen Teil angegebenen Verfahren konnte hieraus in schönen, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 121—123° als Reaktionsprodukt I das erwartete Diphenylcarbaminsäureanhydrid

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2NCO\\(C_6H_5)_2NCO\end{matrix}\!\!>O$$

isoliert werden, das bisher nicht bekannt war und vielleicht deshalb ein gewisses Interesse verdient, weil die dazu gehörige freie Säure als nicht existenzfähig betrachtet werden muß. Die Identität des Stoffes wurde erwiesen durch Elementaranalyse und durch Spaltung mittels alkoholischen Ammoniaks im Bombenrohr. Nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbade hatten sich in dem kalten Teile des Rohres glänzende, lange Krystalle abgesetzt (wohl diphenylcarbaminsaures Ammonium, ein Stoff jedenfalls, der sehr hygroskopisch war und deshalb nicht weiter untersucht wurde), während aus dem abgekühlten Alkohol das Amid der Diphenylcarbaminsäure, der asymmetrische Diphenylharnstoff

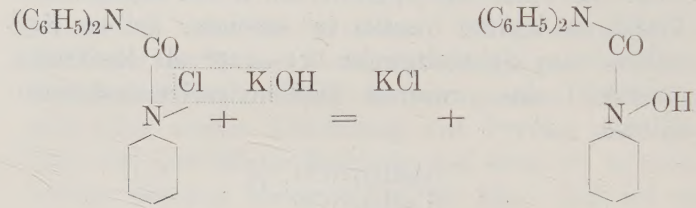
$$\begin{matrix}>N(C_6H_5)_2\\CO\\<NH_2\end{matrix}$$

auskrystallisierte. Letzterer wurde identifiziert durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse und dadurch, daß er nach Michler[1]) mit Schwefelsäure gekocht, die charakteristische blaue Lösung gab.

Neben diesem Säureanhydrid war, wie oben erwähnt, ein zweites Reaktionsprodukt gefunden, das

[1]) Berichte **9**, 396 (1876).

in gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt 189° nach folgender Gleichung entstanden zu sein schien:



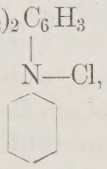
Wenigstens entsprachen die Analysenresultate der oben gekennzeichneten quartären Base, dem Diphenylcarbamin-pyridiniumhydroxyd. Der Stoff zeigte aber nur die Zusammensetzung, nicht die Natur einer solchen Base. Er besitzt vor allem neutrale Reaktion und ist außerdem löslich in organischen Lösungsmitteln, nicht, wie erwartet werden müßte, in Wasser. Man könnte zunächst versucht sein, diese abnormen Eigenschaften darauf zurückzuführen, daß die an sich basische Natur des Stoffes aufgehoben werde durch den am Stickstoff haftenden sauren Rest. Aber in seiner Arbeit über Pseudoammoniumbasen zeigt A. Hantzsch[1]), daß gerade die genannten Eigenschaften wie neutrale Reaktion, Unlöslichkeit in Wasser usw. nie echten Basen zukommen, daß vielmehr „alle quartären Ammoniumbasen, ganz unabhängig von der Natur des am Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffradikals, echte zusammengesetzte Alkalien sind". Es muß deshalb angenommen werden, daß die Reaktion, die zum Produkt II führte, tatsächlich gemäß vorstehender Gleichung stattgefunden, daß sich aber die primär entstandene echte Base durch Umlagerung oder Spaltung in eine Pseudobase oder einen anderen neutralen Körper umgewandelt hat.

Aber auch die Eigenschaften einer Pseudobase zeigt das Reaktionsprodukt II nicht. Als solches

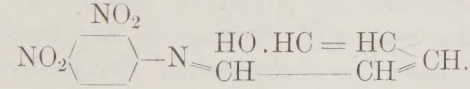
[1]) Berichte **32**, 3109 (1899).

müßte es durch wäßrige Salzsäure wieder zurückverwandelt werden in das Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorid oder, da dieses in wäßriger Lösung nicht beständig ist, in seine Zersetzungsprodukte, nämlich Diphenylamin, salzsaures Pyridin usw. Statt dessen erleidet aber der Stoff durch Salzsäure eine Umsetzung, wie sie von Th. Zincke[1]), W. König[2]), neuerdings auch von J. Schenkel[3]) und F. Reitzenstein[4]) bei entsprechenden Pyridinderivaten beobachtet ist.

Th. Zincke hat das aus Dinitrochlorbenzol und Pyridin hergestellte Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid,



mit Alkali behandelt und dabei ebenfalls ein Produkt von der Zusammensetzung, nicht aber den Eigenschaften einer quartären Base erhalten. Verfasser stellt die Behauptung auf (und stützt dieselbe durch eine größere Reihe ausführlicher Arbeiten), daß bei per Behandlung des genannten Chlorids mit Alkali neben dem Ersatz des Cl durch OH eine Sprengung des Pyridinkernes an der einfachen Stickstoffverbindung erfolge, so daß das Alkaliprodukt folgende Konstitution besitze:



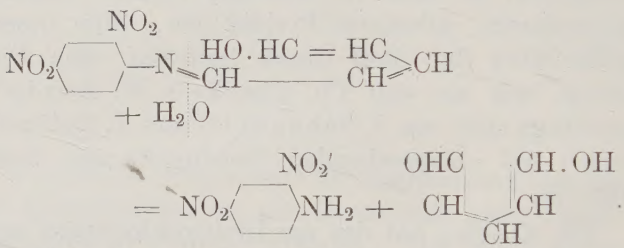
[1]) Ann. d. Chem. **330**, 361 (1904); **333**, 296 (1904); **338**, 107 (1905); **339**, 193 (1905).

[2]) Journ. für prakt. Chem. (2) **69**, 105 (1904); **70**, 19 (1904).

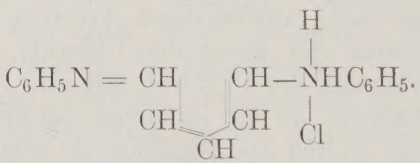
[3]) Berichte **43**, 2598 (1910).

[4]) Journ. für prakt. Chem. (2) **83**, 97 (1911).

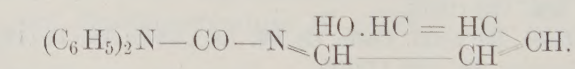
Der Beweis für diese Konstitution wird vor allem darin gesehen, daß der Stoff durch konzentrierte Salzsäure in folgender Weise hydrolytisch gespalten wird:



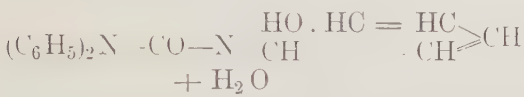
Es wird also hierbei in interessanter Reaktion auch die doppelte vom Pyridin herstammende Stickstoffbindung gespalten, wobei einerseits der Stickstoff des früheren Pyridins am Benzolkern gebunden bleibt und mit diesem Dinitranilin bildet, während andererseits die frühere Kohlenstoffkette des Pyridins den ungesättigten Glutaconaldehyd, $C_5H_6O_2$, liefert. Letzteren hat Zincke nicht als solchen erhalten, sondern in Form von Derivaten, z. B. als salzsaures Dianilid:

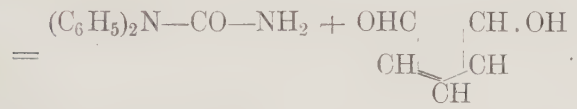


Bei Zutreffen der Annahme, daß die von Zincke festgestellte erstmalige Sprengung des Pyridinringes auch bei dem hier behandelten Pyridinderivat eintritt, müßte das Reaktionsprodukt II die Konstitution haben:

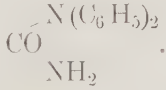


Der Stoff wäre demnach aufzufassen als ein Diphenylharnstoff, in dem die zwei Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe ersetzt sind durch das zweiwertige, von der Kohlenstoffkette des Pyridins gelieferte Radikal. Ein solcher Stoff mußte aber in weiterer Analogie zu Zinckes Reaktion bei der Hydrolyse auch an der doppelten Stickstoffbindung eine Spaltung erleiden, so daß als Spaltprodukte einerseits asymmetrischer Diphenylharnstoff zu erwarten war (dessen Amidogruppe wieder den Stickstoff dem früheren Pyridinkern entnommen), andererseits der Glutaconaldehyd, $C_5H_6O_2$:



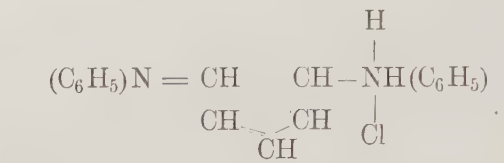


Die vorgenommene hydrolytische Spaltung verlief tatsächlich im erwarteten Sinne. Aus der sauren Lösung, die durch Kochen des Produktes mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure erhalten war, fiel durch vorsichtiges Übersättigen mit Ammoniak der asymmetrische Diphenylharnstoff aus und konnte durch Schmelzpunkt usw. identifiziert werden:



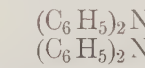
Im Filtrat, das mit Salzsäure angesäuert wurde, bildete sich auf Zusatz von Anilin in prachtvoll roten Krystallen das salzsaure Salz des Zinckeschen Dianilids, dessen Identität durch Schmelzpunkt und

Überführung in das Platindoppelsalz nachgewiesen werden konnte:



Hiernach ist die Frage der Einwirkung von Ätzalkali auf Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorid dahin aufgeklärt, daß zwei Produkte entstehen:

I. Das Diphenylcarbaminsäureanhydrid:

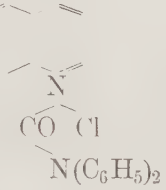


Anmerkung: Bemerkt sei noch Folgendes: Zincke[1]) sagt, daß bei der Behandlung seines Alkaliproduktes mit Salzsäure „sich stets ein eigenartiger, an Bittermandelöl erinnernder Geruch bemerkbar macht, der vielleicht der Verbindung $C_5H_6O_2$ eigen ist, aber auch ein Nebenprodukt veranlaßt sein kann". Bei der Zersetzung des von mir dargestellten Alkaliproduktes durch Salzsäure wurde ein Geruch überhaupt nicht wahrgenommen. Als jedoch die Hydrolyse durch Natronlauge erfolgte, entstand wohl der asymmetrische Diphenylharnstoff, nicht aber im Filtrat das Dianilid des Glutaconaldehyds, $C_5H_6O_2$. Statt dessen machte sich der starke, eigentümliche Geruch eines flüchtigen Körpers bemerkbar, der bei der Zersetzung durch Vorlegen eines Kühlers in Gestalt von stark gelben Öltröpfchen gewonnen wurde, die allmählich den Geruch von Zimtaldehyd annahmen. Die Frage, ob dieser Stoff mit dem Glutaconaldehyd in Verbindung steht, konnte bisher bei der geringen Menge des Materials nicht verfolgt werden.

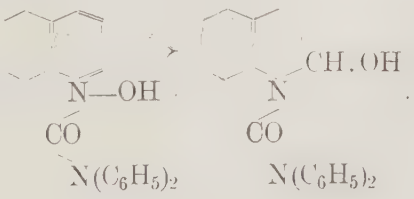
[1]) Ann. d. Chem. **333**, 307 (1904).

II. Das Diphenylharnstoffderivat:

Nach obigen Erfahrungen betreffs des Einwirkens von Diphenylharnstoffchlorid auf Pyridin schien es von Interesse, den Einfluß desselben Chlorids auf Chinolin festzustellen. Zunächst gelang es nach der im experimentellen Teile geschilderten Methode ein entsprechendes Additionsprodukt herzustellen, ein Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid, Schmelzpunkt 135 —137°, das ein Platinsalz (Schmp. 232°) ergibt:



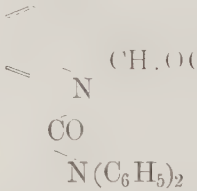
Als aber dieses Additionsprodukt, wie das entsprechende Pyridinderivat, unter Abkühlung mit Natronlauge behandelt wurde, zeigte sich eine völlig abweichende Einwirkung. Zunächst erwies sich die Bindung des Diphenylcarbamin-Radikals am Stickstoff als eine festere, so daß Diphenylcarbaminsäureanhydrid nicht entstand. Das Reaktionsprodukt war vielmehr ein einheitlicher Körper und zwar die wasserunlösliche Pseudobase, ein *C*-Oxy-*N*-diphenylcarbamindihydrochinolin, offenbar entstanden durch Umlagerung des primär gebildeten Chinoliniumhydroxyds in die entsprechende Pseudobase:



Es sei darauf hingewiesen, daß diese Pseudobase wie ihre folgenden Umwandlungsprodukte Chinolinabkömmlinge sind, deren Stickstoff eine substituierte Säureamidgruppe trägt. Zugleich sind diese Stoffe als Harnstoffderivate aufzufassen, in denen der Stickstoff der einen Amidgruppe an Stelle der zwei Wasseratome ein zweiwertiges cyclisches Radikal enthält.

Vorliegende Pseudobase wurde bisher nur als amorphes Pulver gewonnen und deshalb nicht analysiert. Ihre Natur wurde vor allem dadurch erwiesen, daß sie, mit 10-proz. Salzsäure gekocht, sich fast quantitativ wieder zurückverwandeln ließ in das Diphenylcarbaminchinoliniumchlorid, ihre Zusammensetzung wurde festgestellt durch Analyse nachstehend beschriebener Derivate.

Die Natur solcher Pseudobasen kennen wir zunächst durch die Arbeiten von A. Hantzsch[1]) und H. Decker[2]), mit ihren Umwandlungsprodukten machte uns vor allem letzterer Autor bekannt. Decker wies darauf hin, daß diese Basen beim einfachen Erwärmen mit Alkoholen reagieren und Äther geben. In Bestätigung der Ansicht über die Natur dieser Stoffreihe ging vorliegende Chinolinverbindung durch Kochen mit Äthylalkohol tatsächlich leicht in den entsprechenden Äthyläther über, das *C*-Äthoxy-*N*-diphenylcarbamin-dihydrochinolin:

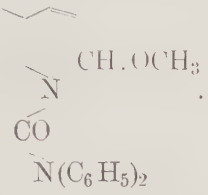


Die dieser Formel entsprechende Zusammensetzung wurde außer durch Elementaranalyse auch

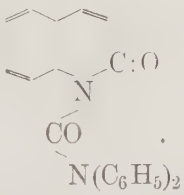
[1]) Berichte **32**, 3117 (1900).
[2]) Berichte **35**, 2588 (1902).

durch eine Äthoxylbestimmung nach Zeisel erwiesen.

Ferner gelang die Bildung des entsprechenden Methyläthers:

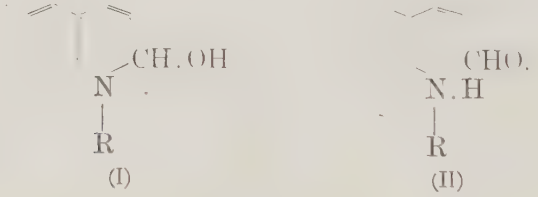


Durch einfaches Kochen mit Methylalkohol und Zusatz von Wasser fiel zunächst ein krystallisiertes Produkt aus, das nach der Zeisel-Bestimmung noch Anteile der Base enthielt. Als aber die Umsetzung des Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorids durch methylalkoholische Lauge bewirkt wurde, entstand eine schön krystallisierte Substanz, die nach Analyse und Zeisel-Bestimmung der Zusammensetzung des *C*-Methoxy-*N*-diphenylcarbamin-dihydrochinolins völlig entsprach. Beide Äther wurden, gemäß den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten dieser Stoffe, durch Kochen mit 10-proz. Salzsäure wieder leicht unter Abspaltung des Alkohols zurückverwandelt in das Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid. — Schließlich verdanken wir H. Decker die Kenntnis der Tatsache, daß bei derartigen Pseudobasen die $=CH.OH$-Gruppe leicht oxydiert wird (am besten durch rotes Blutlaugensalz) zur Ketogruppe $=C=O$. Ich hätte auf diese Weise zu einem *N*-Diphenylcarbamin-α-chinolon gelangen müssen:



Die Bildung eines solchen Chinolons ist bisher nicht gelungen. Diese Tatsache wird begreiflich, da, wie auch A. Kaufmann und P. Strubin[1]) kürzlich bemerken, die „quartären Salze der am stärksten mit negativen Gruppen substituierten Cyclaminbasen die beständigsten Pseudobasen geben". Nach dieser Regel muß vorliegende Base, die eine negative Gruppe direkt am Stickstoff besitzt, relativ sehr beständig sein.

Ergänzend muß hierzu bemerkt werden: Vorstehende Chinoliniumverbindung ist als „Pseudobase", als ein Oxydihydrochinolinderivat aufgefaßt worden, hauptsächlich nach dem von Decker über derartige Stoffe mitgeteilten Angaben. Gewisse Reaktionen dieser Körperklasse aber, z. B. ihre leichte Umwandlung durch Alkohole in die entsprechenden „Alkoholate", vereinen sich schlecht mit ihrem Charakter als Carbinole. Es ist deshalb bereits von verschiedenen Autoren (von Roser, J. Gadamer, A. Reissert und A. Kaufmann) neben Deckers Oxydihydrobase (I) die Konstitution einer Aldehydbase (II) mit geöffnetem Py-Ring angenommen worden, welch letztere tatsächlich mehrere Reaktionen leicht erklärlich machen würde:



J. Gadamer[2]) ist der Ansicht, daß „die Pseudoammoniumbasen sowohl in der Aldehyd- resp. Keton- als auch in der Carbinol-Formel reagieren können".

[1]) Berichte **44**, 686 (1911).
[2]) Archiv d. Pharmazie **243**, 22 (1905).

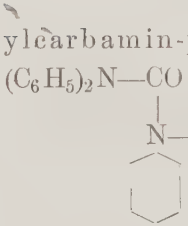
Seine Meinung geht also dahin, daß „es sich hier um eine eigenartige Tautomerie handelt". A. Kaufmann und P. Strubin[1]) sprechen sich dagegen dahin aus, daß „das aus der primären Ammoniumbase entsprechende Carbinol (I) sich allmählich in das isomere Aldehydamin (II) umlagert."

Diese noch unaufgeklärten Fragen verbieten es vorläufig, das Verhalten des aus Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin entstandenen quartären Ammoniumchlorids gegen Ätzalkali endgültig zu vergleichen mit dem Verhalten der entsprechenden Chinolinverbindung. In ersterem Falle erscheint eine Öffnung des Pyridinringes gewiß, im letzteren Falle noch unbestimmt, wenn auch für gewisse Reaktionen sehr wahrscheinlich. Jedenfalls aber zeigen sich beide Produkte sehr verschieden. Das Chinolinderivat wird durch Kochen mit 10-proz. Salzsäure leicht zurückverwandelt in das frühere Chinoliniumchlorid, während die zweifellos aufgespaltene Pyridinverbindung durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure eingreifend veränderte Umwandlungsprodukte ergibt. Es entspricht diese Aufspaltung des Pyridinderivates der auch kürzlich von Reitzenstein[2]) geäußerten Meinung, daß der Pyridinring wohl auffallend widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel ist, sonst aber in einer wachsenden Zahl von Fällen eine Aufsprengung erkennen läßt.

[1]) Berichte **44**, 681 (1911).
[2]) Journ. für prakt. Chem. (2) **83**, 111 (1911).

Experimenteller Teil.

Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorid,



Die Darstellung dieses Salzes geschah nach der von J. Herzog[1]) mitgeteilten Methode; jedoch brauchte das Produkt für vorliegende Zwecke nicht gereinigt zu werden. Ich löste deshalb 30 g Diphenylharnstoffchlorid in der Kälte in 36 g Pyridin. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wurde der erhaltene Krystallbrei auf einem Tonteller getrocknet und direkt zur Weiterverarbeitung verwendet.

Behandlung des Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorids mit Natronlauge.

4 g fein verriebenes Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorid wurden unter Umschwenken in eine auf 0° gekühlte Mischung von 12,8 ccm $^n/_1$-Natronlauge und 110 ccm Wasser gegeben, und das Ganze ca. 15 Minuten unter Umschütteln stehen gelassen. Der in reichlichen Mengen gebildete Krystallbrei wurde abgesaugt und in ca. 50—60 ccm heißem Methylalkohol gelöst. Nach 24-stündigem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, die aus Benzol in langen feinen,

[1]) Berichte **40**, 1831 (1907).

sehr voluminösen Nadeln vom Schmp. 189° auskrystallisierten: Das im theoretischen Teil als Reaktionsprodukt II bezeichnete Diphenylharnstoffderivat von der Formel:

$$(C_6H_5)_2N—CO-N\begin{matrix}HO.HC=HC\\ CH\text{———}CH\end{matrix}>CH.$$

Analysen:

0,1020 g Substanz gaben 0,2756 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.

0,1170 g Substanz gaben 9,6 ccm N (12°, 758 mm).

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C 73,97	73,69 %
H 5,47	5,483 »
N 9,58	9,7 »

Aus der methylalkoholischen Mutterlauge vom Reaktionsprodukt II schieden sich innerhalb weiterer 24 Stunden neue Krystalle aus, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, gelb gefärbte derbe Nadeln vom Schmp. 121—123° ergaben: Das als Reaktionsprodukt I bezeichnete Diphenylcarbaminsäureanhydrid von der Formel:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2N-CO\\ (C_6H_5)_2N-CO\end{matrix}>O.$$

Analysen:

0,1310 g Substanz gaben 0,3680 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.

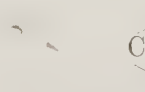
0,1106 g Substanz gaben 7,3 ccm N (26°, 755 mm).

Ber. für $C_{26}H_{20}N_2O_3$:	Gefunden:
C 76,47	76,61 %
H 4,90	5,243 »
N 6,86	7,3 »

Identifizierung des Diphenylcarbaminsäureanhydrids durch Spaltung mit alkoholischem Ammoniak.

1 g des Reaktionsproduktes I wurde mit 8 ccm frisch bereitetem, alkoholischem Ammoniak im Bom-

benrohr ca. 40 Minuten in siedendem Wasser erhitzt, bis sich im kalten Teile des Rohres Krystalle (wahrscheinlich diphenylcarbaminsaures Ammonium) abschieden. Nach dem Erkalten bildeten sich in der alkoholischen Lösung gleichfalls Krystalle, die sich durch Verbrennung und Schmelzpunkt (Schmp. 187 —188°) als das Amid der Diphenylcarbaminsäure, nämlich als asymmetrischer Diphenylharnstoff charakterisieren ließen:



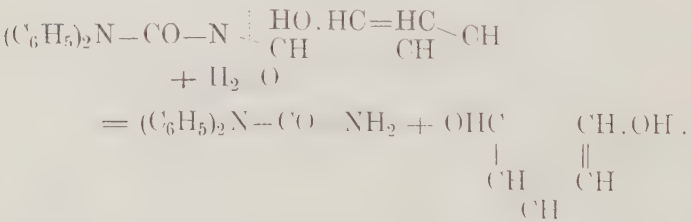
Analysen:

0,1194 g Substanz gaben 0,3210 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

0,1110 g Substanz gaben 13,06 ccm N (15°, 748 mm).

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
C	73,51	73,32 %
H	5,71	5,62 »
N	13,23	13,5 »

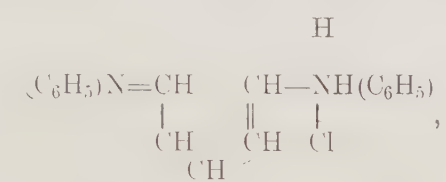
Untersuchung des Reaktionsproduktes II und Gewinnung des Zinckeschen salzsauren Dianilids.



Analog dem von Zincke[1]) mitgeteilten Verfahren wurde eine Mischung von 0,5 g Reaktionsprodukt II, 20 g Eisessig und 20 g 38-proz. Salzsäure bis zur Lö-

[1]) Lieb. Ann. **333**, 309 (1904).

sung erhitzt, darauf noch ca. 20 Minuten bei ganz kleiner Flamme erwärmt, bis die zuerst gelbbraune Lösung ins rötliche überging. Nachdem nunmehr noch 40 ccm Wasser und unter sehr starker Kühlung Ammoniak im Überschuß zugefügt, schieden sich sofort Krystalle aus, die sich als Diphenylharnstoff charakterisieren ließen, während die Mutterlauge, mit Salzsäure wieder angesäuert und mit frisch destilliertem Anilin versetzt, rotbraune Krystalle lieferte. Letztere ergaben, in heißem Methylalkohol aufgelöst, auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure die prachtvoll roten Nadeln des Zinckeschen salzsauren Dianilids,



dessen Identität durch Schmelzpunkt und Überführung in das Platindoppelsalz (rotbraune Nadeln, Schmp. 179 – 180°) nachgewiesen wurde.

Analyse. Stickstoffbestimmung des salzsauren Dianilids:

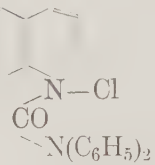
0,0797 g Substanz gaben 6,6 ccm N (15°, 758 mm).

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2HCl$:	Gefunden:
N 9,83	9,672 %

Bemerkt muß hierzu werden, daß die Gewinnung beider Produkte, des asymmetrischen Diphenylharnstoffs wie des Dianilids, aus derselben Lösung nur schwierig gelingt; denn durch den Ammoniakzusatz leidet augenscheinlich der Zinckesche Glutaconaldehyd. Deshalb erhält man letzteren am besten, indem man zu der sauren Lösung sofort Anilin hin-

zusetzt, worauf sich das salzsaure Dianilid reichlich in schönen roten Nadeln abscheidet.

Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid,



Zur Darstellung wurde zunächst eine kalt gesättigte Lösung des Diphenylharnstoffchlorids in Chinolin bereitet. (Dazu werden am besten 9 Teile Chlorid zu 20 Teilen Base gegeben.) Blieb diese Lösung in gut verschlossener Flasche dem Licht, womöglich direktem Sonnenlicht ausgesetzt, so zeigten sich nach ca. 6 Tagen in der stark geröteten, fluorescierenden Flüssigkeit vereinzelte Krystalle, nach etwa 3 Wochen reichliche Mengen des Reaktionsproduktes. Dieses Rohmaterial, auf einem Tonteller vom überschüssigen Chinolin befreit, besaß nach der Analyse einen weit höheren Chlorgehalt als einem Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid zukommt. Wahrscheinlich war das erwartete Additionsprodukt noch durch nebenher gebildetes salzsaures Chinolin verunreinigt. Eine Reinigung war deshalb notwendig, die sich durch Umkrystallisieren aus 10-proz. Salzsäure leicht ausführen ließ. Es resultierten dabei schöne rötliche Krystalle vom Schmp. 135—137°, deren Analyse nunmehr für das Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid zutreffende Werte ergab.

Analysen:

I. 0,1078 g Substanz gaben 7,2 ccm N (16°, 763 mm).
II. 0,1756 g Substanz gaben 11,6 ccm N (14°, 770 mm).
III. 0,1902 g Substanz gaben 0,0780 g Chlorsilber.
IV. 0,1448 g Substanz gaben 0,0560 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{22}H_{17}N_2OCl$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
N	7,78	7,81	7,87	—	—
Cl	9,82	—	—	10,14	9,56

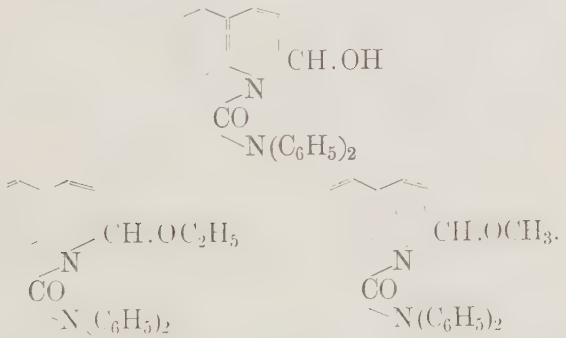
Zur Charakterisierung des Salzes wurde ein Platindoppelsalz hergestellt durch Zusatz von Platinchlorid zur wäßrigen Lösung des Chlorids; es bildeten sich hierbei gelbe Krystalle, die zwecks Reinigung mehrmals mit heißem Alkohol ausgekocht wurden. Schmp. 232°.

Analyse. Platinbestimmung:

0,2114 g Substanz gaben 0,0396 g Pt.

Ber. für $(C_{22}H_{17}N_2OCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 18,412	18,733 %

C-Oxy-*N*-diphenylcarbamin-dihydrochinolin, *C*-Äthoxy-*N*-diphenylcarbamin-dihydrochinolin und *C*-Methoxy-*N*-diphenylcarbamin-dihydrochinolin.



Zur Darstellung der Pseudobase wurde das Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid in Wasser gelöst und $^n/_1$-Natronlauge vorsichtig bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugegeben. Der hierbei ausge-

fallene voluminöse Niederschlag ergab, auf einem Tonteller getrocknet, ein rötlich-weißes amorphes Pulver. Dieses amorphe Material konnten wir bisher ohne Veränderung des chemischen Charakters nicht in krystallisierten Zustand überführen. Denn durch Benzol, Toluol, Benzin usw. erhielten wir überhaupt keine Krystalle, während wir durch Behandeln mit Methyl- und Äthylalkohol wohl eine Krystallisation herbeiführten; jedoch zeigten die so gewonnenen Krystalle nicht mehr die Zusammensetzung der Pseudobase, sondern die ihres Methyl- bezw. Äthyläthers. Die amorphe Pseudobase wurde, wie oben erwähnt, nur verwendet zur Rückverwandlung in das Chlorid (durch Kochen mit Salzsäure), welches wieder das charakteristische Platindoppelsalz lieferte. Der Äthyläther der Base bildet lange weiße Nadeln und schmilzt nach langsamem Erhitzen bei 190—192°, nach schnellem Erhitzen bei 195°. Der Methyläther krystallisiert in schönen weißen Nadeln vom Schmp. 160—162°.

Analysen. Bestimmung des Äthyläthers:

0,1756 g Substanz gaben 0,4990 g CO_2 und 0,0952 g H_2O.

0,1404 g Substanz gaben 9,5 ccm N (15°, 758 mm).

Ber. für $C_{24}H_{22}N_2O_2$:		Gefunden:
C	77,77	77,50 %
H	6,00	6,06 »
N	7,58	7,90 »

Zeiselbestimmung:

0,1604 g Substanz gaben 0,0950 g Jodsilber:

In 100 Teilen:

Berechnet:		Gefunden:
C_2H_5O	12,15	11,35 %

Bestimmung des Methyläthers:

0,1444 g Substanz gaben 0,4090 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

0,1586 g Substanz gaben 11 ccm N (14°, 752 mm).

Ber. für $C_{23}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
C 77,46	77,24 %
H 5,66	5,37 »
N 7,88	8,07 »

Zeiselbestimmung:

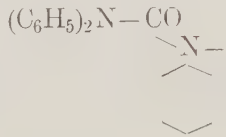
0,2132 g Substanz gaben 0,1498 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

Berechnet:	Gefunden:
CH_3O 8,7	9,2 %

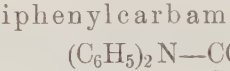
Ergebnisse der Arbeit.

Diphenylharnstoffchlorid gibt, unter bestimmten Bedingungen mit Pyridin zusammengebracht, ein quartäres Ammoniumchlorid, das bereits bekannte Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorid:

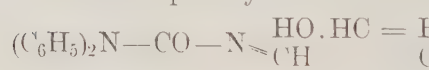


Aus dieser salzartigen Verbindung erhielt ich durch Behandlung mit molekularen Mengen NaOH zwei Reaktionsprodukte, nämlich:

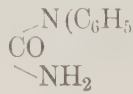
I. das Diphenylcarbaminsäureanhydrid:



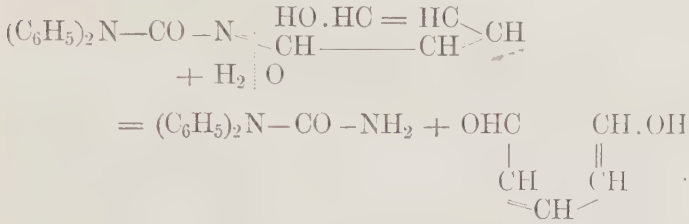
II. das Diphenylharnstoffderivat:



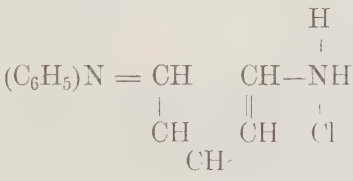
Das Reaktionsprodukt I wurde identifiziert durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr; es entstand dabei neben einem hygroskopischen und deshalb nicht weiter untersuchten Körper (wahrscheinlich diphenylcarbaminsaures Ammonium) der asymmetrische Diphenylharnstoff:



Die oben behauptete Konstitution des Reaktionsproduktes II, die eine Sprengung des Pyridinringes an der einfachen Stickstoffbindung annimmt, wurde erwiesen durch Verseifung mit Salzsäure. Diese verlief, analog einer von Th. Zincke zuerst aufgefundenen und in obiger Arbeit ausführlich beschriebenen Reaktion, in folgender Weise:



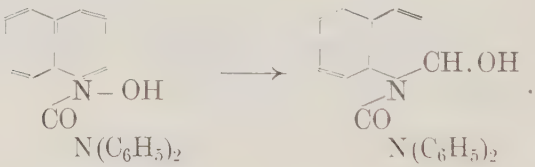
Es wurde also auch die doppelte vom Pyridin stammende Stickstoffbindung gespalten und neben asymmetrischem Diphenylharnstoff der Glutaconaldehyd, $C_5H_6O_2$, gebildet. Wie schon durch Th. Zincke, so konnte auch hier der Glutaconaldehyd nicht als solcher erhalten werden, sondern nur in Form seines salzsauren Dianilids:



Die beiden durch Einwirkung von Natronlauge auf Diphenylcarbamin-pyridiniumchlorid entstandenen Produkte waren also im Sinne der oben mitgeteilten Formeln aufgeklärt.

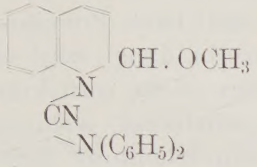
Hiernach schien es von Interesse, den Einfluß des Diphenylharnstoffchlorids auf Chinolin festzustellen. Unter bestimmten Versuchsbedingungen entstand wiederum ein quartäres Ammoniumchlorid, das Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid:

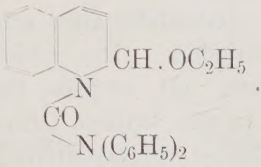
Als aber dieses Salz mit Natronlauge behandelt wurde, zeigte sich eine bei dem entsprechenden Pyridinderivat nicht beobachtete Reaktion: Es resultierte nämlich als einheitlicher Körper eine Pseudobase, das *C*-oxy-*N*-diphenylcarbamin-dihydrochinolin, jedenfalls entstanden durch Umlagerung der primär gebildeten echten Base:



Die Natur dieses Stoffes als die einer Pseudobase wurde durch folgende Eigenschaften erkannt: Die Substanz ist neutral und wasserunlöslich, also keine echte Base, geht aber, mit 10-proz. Salzsäure behandelt, wieder in das Chlorid über, aus dem sie entstanden ist. — Die Zusammensetzung der Base wurde, da sie bisher nur in amorphem Zustand erhältlich war, festgestellt durch die Analyse folgender Derivate: Nach Decker gehen derartige Pseudobasen beim Kochen mit Alkohol leicht in die entsprechen-

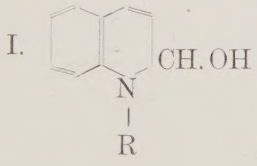
den Äther über; so gelang es auch hier, den Methyl- bezw. den Äthyläther zu bilden:

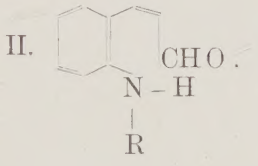




Die Zusammensetzung dieser Äther im Sinne obiger Formeln wurde außer durch Elementaranalyse durch eine Methoxyl- bezw. Äthoxylbestimmung nach Zeisel erwiesen.

Schließlich muß erwähnt werden, daß die von Decker für diese Pseudobasen aufgestellte Konstitution von anderen Autoren in abweichender Weise gedeutet wird: Es wird darauf hingewiesen, daß die Carbinolgruppe die leichte Bildung einiger Derivate, z. B. der Alkoholate, nur schwer erkläre. Wie in der Arbeit ausführlich auseinandergesetzt, wird daher für diese Stoffreihe neben dem Charakter der Oxydihydrobase (I) die Konstitution einer Aldehydbase (II) mit geöffnetem Py-ring angenommen:





Gadamer ist der Ansicht, daß hier eine Tautomerie vorliegt, während Kaufmann behauptet, daß Körper I allmählich in Körper II übergeht.

Diese noch unaufgeklärten Fragen verbieten es vorläufig, das Verhalten der in dieser Arbeit beschriebenen beiden Ammoniumchloride gegen Ätzalkali endgültig zu vergleichen. Bei dem Pyridinderivat

erscheint eine Öffnung des stickstoffhaltigen Ringes gewiß, bei dem Chinolinderivat noch unbestimmt, wenn auch für gewisse Reaktionen sehr wahrscheinlich. Jedenfalls aber zeigen sich beide Produkte sehr verschieden: Die Chinolinverbindung wird durch Kochen mit 10-proz. Salzsäure leicht zurückverwandelt in das frühere Chinoliniumchlorid, während die zweifellos aufgespaltene Pyridinverbindung durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure eingreifend veränderte Umwandlungsprodukte ergibt. Es entspricht diese Aufspaltung des Pyridinderivates der auch kürzlich von Reitzenstein geäußerten Meinung, daß der Pyridinring wohl auffallend widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel ist, sonst aber in einer wachsenden Zahl von Fällen eine Aufsprengung erkennen läßt.

Zunächst sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Thoms für das rege Interesse und Wohlwollen, das er mir während meiner Studienzeit zuteil werden ließ, herzlichst zu danken.

Zu aufrichtigem Danke bin ich Hrn. Dr. J. Herzog verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich in ihrem Verlauf stets auf das Liebenswürdigste unterstützte.

Lebenslauf.

Ich, Kurt Martin Karl Budy, evangelischer Konfession, preußischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 3. November 1883 zu Berlin als Sohn des Verlagsbuchhändlers Otto Budy und seiner † Ehefrau Clara, geb. Altmann.

Von Michaelis 1890 ab besuchte ich das Friedrichs-Gymnasium zu Berlin, das ich Michaelis 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich dem Apothekerberuf zuzuwenden. Meine Elevenzeit absolvierte ich in der Stadtapotheke zu Rudolstadt i. Th. und bestand am 24. September 1906 in Weimar das pharmazeutische Vorexamen. Während des praktischen Jahres konditionierte ich in Apotheken zu Berlin und Rudolstadt und bezog Michaelis 1907 die Universität Berlin. Nach vier Semestern bestand ich am 12. November 1909 das pharmazeutische Staatsexamen, darauf arbeitete ich weitere drei Semester im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin und fertigte in dieser Zeit unter Leitung des Hrn. Dr. J. Herzog meine Promotionsarbeit an. Am 19. Mai 1911 bestand ich in Erlangen an der K. Friedrich-Alexanders-Universität meine Promotionsprüfung.

Während meiner Studienzeit habe ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren gehört:

Dr. Dr. Dessoir, Engler, Gilg, Lewin, Mannich, Thoms, Traube.

Ich beteiligte mich an praktischen Arbeiten unter Leitung der Herren Professoren:

Dr. Dr. Engler, Gilg, Grunmach, Lindau, Thoms, Wehnelt.

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.